10.3 시간에 무관한 건드림 이론의 적용
(Applications of Time Independent Perturbation)

이 절에서는 이제까지 배운 시간에 무관한 건드림 이론이 실제 어떻게 적용되는지 수소 원자의 경우를 중심으로 알아보자.

10.3.1 스핀-궤도 결합 (Spin-Orbit coupling)

원자핵에 의한 원자 내에 존재하는 전기장은 원자 내에서 움직이는 전자에 대해서 자기장으로도 작용하게 되므로 이러한 자기장과 전자의 자기모멘트 사이에 상호작용이 존재하게 된다. 그런데 전자의 자기모멘트는 다시 전자의 스핀 각운동량으로 기술되므로 이는 다시 전자의 스핀과 전자가 느끼는 자기장을 표현하는 전자의 궤도 각운동량 사이의 상호작용으로 생각할 수 있다. 이러한 상호작용을 스핀-궤도 결합이라 하며, 이제부터 이에 의한 건드림 효과를 생각해 보자.

전자의 자기 모멘트(magnetic moment)는 스핀 각운동량으로 다음과 같이 표시되며,

$$\vec{\mu} = \frac{-|e|}{mc}\,\vec{S}$$

자기장 $\vec{B}$ 안에서 이러한 자기모멘트에 의한 전자의 위치에너지는 다음의 해밀토니안으로 표시할 수 있다.

$$H' = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{|e|}{mc}\vec{S} \cdot \vec{B}$$

한편 전기장 $\vec{E}$ 안에서 $\vec{v}$ 의 속도로 움직이는 관찰자가 측정하는 자기장은 특수상대성 이론에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$\vec{B} = -\frac{\gamma}{c}\vec{v} \times \vec{E} \quad , \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

원자 내부에서 전자의 속력 v 는 빛의 속력 c 에 비해 매우 작으므로 실제 $\gamma \simeq 1$ 이다.
원자 내부에서 원자핵에 의한 전기장은 전기포텐셜 Φ 로 다음과 같이 표시할 수 있으므로

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi\,, \quad \Phi = \frac{e}{r}\,,$$

원자 내에서 전자가 느끼는 자기장은 다음과 같이 쓸 수 있겠다.

$$\vec{B} = -\frac{\gamma}{c}\vec{v} \times \vec{E} \simeq \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{\nabla}\Phi$$

여기서 $\vec{P} = m\vec{v}$ 의 관계를 사용하면 이는 다시 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\vec{B} = \frac{\vec{P}}{mc} \times \vec{\nabla}\Phi\,.$$

그런데 $\vec{\nabla}\Phi = \hat{r}\,\frac{d\Phi(r)}{dr}$ 과 같이 쓸 수 있으므로 이는 다시 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\overrightarrow{B} = \frac{1}{mc}\overrightarrow{P} \times \hat{r}\frac{d\Phi}{dr} = \frac{1}{mcr}\overrightarrow{P} \times \vec{r}\ \frac{d\Phi}{dr}$$

여기서 $\overrightarrow{L} = \vec{r} \times \overrightarrow{P}$ 의 관계를 적용하면 이는 다시 다음과 같아진다.

$$\overrightarrow{B} = -\frac{1}{mcr}\frac{d\Phi}{dr}\overrightarrow{L}$$

그러므로 건드림 해밀토니안은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$H' = \frac{|e|}{mc}\overrightarrow{S} \bullet \overrightarrow{B} = -\frac{|e|}{m^2c^2r}\frac{d\Phi}{dr}\overrightarrow{S} \bullet \overrightarrow{L}$$

여기서 상대론적 토마스 세차효과(Thomas precession effect)에 의하여 이 값에 $\frac{1}{2}$을 곱해주어야 하므로 실제 스핀-궤도 결합(spin- orbit coupling)에 의한 건드림 해밀토니안은 다음과 같이 주어진다.

$$H' = -\frac{|e|}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\Phi}{dr}\overrightarrow{S} \bullet \overrightarrow{L} \equiv f(r)\overrightarrow{S} \bullet \overrightarrow{L}$$

이제 건드림 효과를 계산하기 위하여 $\overrightarrow{S} \bullet \overrightarrow{L}$ 을 다음과 같이 표현하여 보자.
전체 각운동량 $\overrightarrow{J}$ 의 제곱을 스핀 각운동량 $\overrightarrow{S}$ 와 궤도 각운동량 $\overrightarrow{L}$ 로 다음과 같이 써보자.

$$\overrightarrow{J}^2 = (\overrightarrow{L} + \overrightarrow{S})^2 = \overrightarrow{L}^2 + \overrightarrow{S}^2 + 2\overrightarrow{L} \bullet \overrightarrow{S}$$

이로부터

$$\overrightarrow{L} \bullet \overrightarrow{S} = \frac{1}{2}(\overrightarrow{J}^2 - \overrightarrow{L}^2 - \overrightarrow{S}^2)$$

의 관계가 성립하므로 건드림 해밀토니안의 기댓값은 $\overrightarrow{J}^2$, $\overrightarrow{L}^2$, $\overrightarrow{S}^2$ 의 기댓값들로 쓸 수 있겠다.

이제 건드림 이전의 수소원자에서 전자의 고유상태를 $|n, l, m_l, s, m_s>$ 로 표현하면 원래 해밀토니안 $H_0 = \frac{\overrightarrow{P}^2}{2m} - \frac{e}{r}$ 는 스핀의 상태에 영향을 받지 않지만, 건드림 해밀토니안 H' 은 스핀의 상태에 영향을 받게 됨을 알 수 있다.

$$\langle \phi_n^{(0)} | H' | \phi_n^{(0)} \rangle \equiv \langle n, l, m_l, s, m_s | H' | n, l, m_l, s, m_s \rangle \qquad \text{------ (1)}$$

$$= \left\langle n, l, m_l, s, m_s \left| \frac{\overrightarrow{J}^2 - \overrightarrow{L}^2 - \overrightarrow{S}^2}{2} \right| n, l, m_l, s, m_s \right\rangle$$

한편, 우리는 앞에서 전자의 전체 각운동량이 궤도 각운동량이 l 일 때 $j = l \pm \frac{1}{2}$ 의 두 가지 값을 가질 수 있음을 보았다. 그리고 개별상태 $|l, m_l, s, m_s>$ 는 다시 전체상태 $|j, m_j, l, s>$ 들의 일차 결합으로 표시될 수 있음을 보았다. 그런데 원래 해밀토니안의 고유값은 주양자수 n 에만 의존하므로, 각운동량 상태를 어떻게 표현하던 그 고유값은 같다. 그러므로 이제 고유상태를 전체 각운동량 상태 $|j, m_j, l, s>$ 를 써서 $|n, j, m_j, l, s>$ 로 표현하면 건드림 해밀토니안의 기댓값은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\left\langle n,j,m_j,l,s\left|\frac{\vec{J}^{\,2}-\vec{L}^{\,2}-\vec{S}^{\,2}}{2}\right|n,j,m_j,l,s\right\rangle \qquad ---------- \quad (2)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2}\left\{j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}\right\}$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{2}l\hbar^2 & ,\ j=l+\frac{1}{2}\text{일때} \\ -\frac{(l+1)\hbar^2}{2} & ,\ j=l-\frac{1}{2}\text{일때} \end{cases}$$

즉 이제까지 같았던 에너지 준위가 전체 각운동량 j 값에 따라 달라짐을 알 수 있다.

여기서 독자들은 언뜻 원래 수소원자에서의 고유상태들이 겹쳐있는데 왜 겹침 상태들에 대한 건드림 방식을 쓰지 않고 겹치지 않은 상태들에 대한 건드림 방식에서와 같이 $\vec{J}^{\,2}, \vec{L}^{\,2}, \vec{S}^{\,2}$ 연산자들의 고유상태들에 대한 기댓값을 구하였는지 의아해 할 수도 있을 것이다. 그러나 실제로 우리는 위에서 겹침 상태들에 대한 건드림 방식을 사용한 것이다. 이 논의를 이해하기 위하여 먼저 수소원자에서 전자의 원래 고유상태들은 생각해보자. 이는 전자의 스핀 상태까지 포함하면 7장에서 구한 수소원자의 고유상태들에 스핀의 고유상태들을 곱한 형태로 표시할 수 있을 것이다. 이를 우리는 위에서 다음과 같이 표시하였다.

$$|\phi_n^{(0)}\rangle \equiv |n,l,m_l> \otimes |s,m_s> \equiv |n,l,m_l,s,m_s\rangle$$

여기서 각도 관련한 상태함수들은 $|l,m_l> \otimes |s,m_s> \equiv |l,m_l,s,m_s\rangle$ 인데 이전에 우리는 이를 클렙시-고단 계수들로 주어지는 전체 각운동량 연산자들인 $\vec{J}^{\,2}, J_z$ 의 고유상태 $|j,m_j,l,s\rangle$ 의 1차 결합들로 표시할 수 있음을 배웠다. 그리고 앞서 배웠던 겹침 상태들에 대한 건드림 방식에서는 원래 겹침 상태들의 1차 결합들로 건드림 해밀토니안의 고유상태들을 만들고, 그 고유값들을 구하는 것이 해법이었다. 한편, 우리 문제에서 건드림 해밀토니안의 각도 관련 부분은 $\vec{J}^{\,2}-\vec{L}^{\,2}-\vec{S}^{\,2}$ 에 비례하므로 우리는 이 연산자에 대한 고유상태를 원래 겹침 상태들로부터 구하고 그 고유값을 구하면 되는 것이다. 그런데 이 고유상태가 바로 원래 고유상태 $|l,m_l,s,m_s\rangle$의 1차 결합들로 주어지는 전체 각운동량 고유상태 $|j,m_j,l,s\rangle$이고 그 결합상수들은 이미 알려진 클렙시-고단 계수들이므로 우리는 이러한 사실에 바탕하여 바로 $|j,m_j,l,s\rangle$를 사용하고 그 고유값을 구했던 것이다.

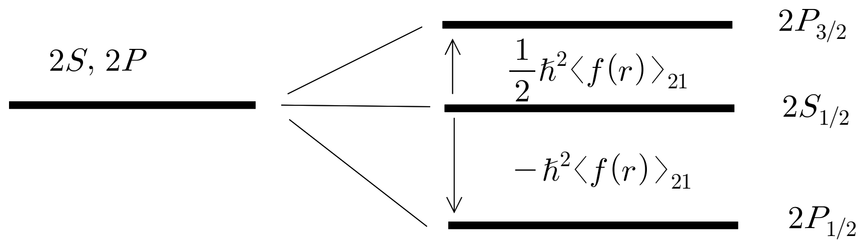
이제 고유상태의 r 좌표 의존 부분에 대한 건드림 해밀토니안의 기댓값을 구해보자.

먼저 전체 각운동량이 $j=l+\frac{1}{2}$ 인 경우 기댓값은 다음과 같이 쓸 수 있을 것이다.

$$\langle n,j,m_j,l,s|H'|n,j,m_j,l,s\rangle = \frac{1}{2}l\hbar^2\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 f(r)\,r^2\,dr \equiv \frac{1}{2}l\,\hbar^2\langle f(r)\rangle_{nl}$$

그리고 $j=l-\frac{1}{2}$ 인 경우 그 기댓값은 $-\frac{1}{2}(l+1)\,\hbar^2\langle f(r)\rangle_{nl}$ 이 될 것이다.

이제 수소원자의 경우 바닥상태가 어떻게 변하는지 살펴보기로 하자. 바닥상태의 경우 $n=1$ 이므로 $l=0, m_l=0$ 의 한 가지 경우밖에 없다. 그러므로 스핀이 $\frac{1}{2}$ 인 전자가 가질 수 있는 전체 각운동량은 $j=\frac{1}{2}$ 밖에 없다. 이와 같이 $l=0$ 인 경우 항상 $j=s$ 의 관계가 성립하여 $<\vec{J}^2-\vec{L}^2-\vec{S}^2>=0$, 즉 $<H'>=0$ 이 되므로 에너지 준위의 변화는 없다. 따라서 수소원자의 바닥상태(분광학적 표시 $1S_{1/2}$)은 스핀-궤도 결합에 의해 에너지 준위가 변하지 않는다. 다음으로 첫 번째 들뜬상태인 $n=2$ 인 경우를 생각해 보겠다. 이 경우는 궤도 각운동량은 $l=1,0$ 의 두 가지 값을 가지므로 각각의 경우에 가능한 전체 각운동량은 다음과 같다. 먼저 $l=0$인 경우는 $n=1$ 의 경우에서처럼 $j=\frac{1}{2}$ 의 한 가지 경우 밖에 없고 에너지 준위의 변화는 없다. 그러나 $l=1$ 인 경우 $j=\frac{3}{2}$ 과 $j=\frac{1}{2}$ 의 두 가지 값이 가능하다. 즉, $n=2$ 인 경우 전자의 상태는 $S-$파동($l=0$)인 $2S_{1/2}$ 상태와 $P-$파동($l=1$)인 $2P_{1/2}$ 와 $2P_{3/2}$ 상태들을 갖는다. $S-$ 파동의 경우 앞서 설명한 것처럼 건드림에 의한 에너지 준위 변화가 없고, $2P_{1/2}$ 및 $2P_{3/2}$ 의 $P-$ 파동 상태들의 경우 건드림의 r 에 의존하는 함수 부분에 대한 기댓값이 모두 $\langle f(r)\rangle_{21}=\left\langle \frac{1}{r^3}\right\rangle_{21}\neq 0$ 로 표시되어 j 값에 따라 그 에너지 준위가 변하게 된다. 구체적으로 $j=\frac{3}{2}$ 일 때 $<H'>=\frac{1}{2}\hbar^2<f(r)>_{21}$ 이 되고, $j=\frac{1}{2}$ 일 때 $<H'>=-\hbar^2<f(r)>_{21}$ 이 된다. 이를 그림으로 표시하면 다음과 같이 스핀-궤도 결합에 의하여 첫 번째 들뜬상태들이 분리된다.



그림[10.1] 스핀-궤도 결합에 의한 첫 번째 들뜬 상태들의 분리

여기서 덧붙여 언급할 점은 일단 첫 번째 들뜬 상태들이 3개의 에너지 준위로 분리되었지만, 각 상태들이 여전히 겹침상태들이라는 것이다. 즉, $2S_{1/2}$ 과 $2P_{1/2}$ 의 경우에는 각각 z-성분 각운동량이 2가지($m_j=\pm\frac{1}{2}$), $2P_{3/2}$ 의 경우는 4가지($m_j=\pm\frac{3}{2},\pm\frac{1}{2}$)의 서로

다른 상태들이 존재한다. 참고로 바닥상태 $1S_{1/2}$ 경우에도 z-성분 각운동량이 2가지 ($m_j = m_s = \pm\frac{1}{2}$)의 다른 상태들이 있음에 유의하자. 이를 우리는 앞에서의 스핀↑(up) 또는 스핀↓(down) 상태로 표시하였다. 그러므로 $n=2$ 의 경우 2개의 $2S$ 상태, 6개의 $2P$ 상태가 가능하여 모두 8개의 상태가 존재할 수 있음을 알 수 있다.

마지막으로 건드림 해밀토니안의 r 좌표 부분에 대한 기댓값 $< f(r) >_{nl}$ 에 대해 생각해보자. 위에서 $\langle f(r)\rangle_{nl} \equiv \langle \phi_{nlm} | H' | \phi_{nlm} \rangle = \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 f(r)\, r^2\, dr$ 으로 주어졌고, $R_{nl}(r)$ 은 7장에서 주어진 수소원자의 지름방향 고유함수이다. 앞에서 주어진 수소원자핵에 의한 전기 포텐셜 $\Phi = \frac{e}{r}$ 를 사용하면 $f(r)$ 은 다음과 같이 주어진다.

$$f(r) = -\frac{|e|}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\Phi}{dr} = \frac{e^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}$$

실제 $R_{nl}(r)$ 을 대입하여 계산하면

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 \frac{1}{r^3}\, r^2\, dr = \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)\, n^3 a_0^3}\ , \quad a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{me^2} \quad \text{---}\ (3)$$

으로 주어져서 $< f(r) >_{nl}$ 은 다음과 같이 주어진다(연습문제 참조).

$$\langle f(r)\rangle_{nl} = \frac{me^8/2\hbar^6 n^3}{c^2(l+1/2)(l+1)l} = \frac{|E_n^{(0)}|}{\hbar^2}\frac{\alpha^2}{n}\frac{1}{l(l+1/2)(l+1)}, \quad \alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c}$$

여기서 $E_n^{(0)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{mc^2\alpha^2}{2n^2}$ 는 7장에서 얻은 수소원자의 n 번째 에너지 준위이다. 그러므로 스핀-궤도 결합에 의한 에너지 보정은 최종적으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \frac{1}{2} < \vec{J}^{\,2} - \vec{L}^{\,2} - \vec{S}^{\,2} > < f(r) >_{nl} \\ &= \frac{mc^2\alpha^4}{4n^3}\, \frac{\begin{Bmatrix} l \\ -l-1 \end{Bmatrix}}{l(l+1/2)(l+1)} \end{aligned}$$

여기서 큰 괄호 안의 값들$\{l\, , -l-1\}$은 각각 $j = l+1/2$ 과 $j = l-1/2$ 의 경우의 값들이다.

연습문제 1

다음에 주어진 함수 $R_{nl}(r)$ 을 사용하여 (3)번식에 주어진 적분을 계산하시오.

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}\left(\frac{2}{n a_0}\right)^{3/2} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)\, , \quad \rho \equiv \frac{2}{n a_0} r$$

여기서 버금 라게르 다항식 L_{n-l-1}^{2l+1} 은 다음과 같다.

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^k [(n+l)!]^2 \rho^k}{k!(n-l-1-k)!(2l+1+k)!}$$

10.3.2 상대론적 보정 (Relativistic correction)

지금까지는 수소원자에서 전자의 에너지를 비상대론적으로 생각하여 전자의 속력이 빛의 속력보다 아주 작다는 가정 하에 근사적으로 문제를 풀었는데 이제는 전자의 에너지를 상대론적으로 기술하였을 때 어떠한 효과가 나타나는지 살펴보고자 한다. 이때 추가되는 건드림 효과는 상대론적 에너지 $E = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$ 에서 비상대론적 운동에너지 $T = \frac{p^2}{2m}$ 를 뺀 값이 될 것이다. 즉 전체 해밀토니안을 $H = T + V$ 로 표시하면, 운동에너지 T 는 다음과 같이 쓸 수 있다. 여기서 $p = |\vec{p}\,|$ 이고, 위치에너지는 $V = -\frac{e^2}{r}$ 이다.

$$T = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} - mc^2 = mc^2(1 + \frac{p^2}{m^2c^2})^{\frac{1}{2}} - mc^2$$

$$= mc^2\left\{1 + \frac{p^2}{2m^2c^2} - \frac{1}{8}(\frac{p^2}{m^2c^2})^2 + \cdots\right\} - mc^2$$

$$= \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2} + \cdots$$

위에서 원자 내부 전자의 운동량은 질량보다 아주 작아 $\frac{p^2}{m^2c^2} \ll 1$ 이므로, 테일러 전개에서 제곱 이상의 항은 무시하였다. 한편 건드림 해밀토니안은 $H' = H - H_0$ 으로 표시할 수 있으므로 $H_0 = \frac{p^2}{2m} + V$ 을 대입하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$H' = T - \frac{p^2}{2m} = -\frac{p^4}{8m^3c^2}$$

여기서 $\frac{p^2}{2m} = H_0 - V$ 의 관계를 쓰면 건드림 해밀토니안은 다시 다음과 같이 표현된다.

$$H' = -\frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2} = -\frac{1}{2mc^2}(\frac{p^2}{2m})^2 = -\frac{1}{2mc^2}(H_0 - V)^2$$

이 건드림 해밀토니안에 대한 1차 보정은 다음과 같이 쓸 수 있겠다.

$$\left\langle \phi_n^{(0)} | H' | \phi_n^{(0)} \right\rangle = \langle nlm | H' | nlm \rangle = -\frac{1}{2mc^2} \langle nlm | (H_0 - V)^2 | nlm \rangle$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \langle nlm | H_0^2 - H_0 V - V H_0 + V^2 | nlm \rangle$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \left[\left(E_n^{(0)} \right)^2 - E_n^{(0)} \langle V \rangle_{nlm} - \langle V \rangle_{nlm} E_n^{(0)} + \langle V^2 \rangle_{nlm} \right]$$

여기서 $H_0 | nlm > = E_n^{(0)} | nlm >$ 의 관계를 썼으며, $\langle V \rangle_{nlm}$ 및 $\langle V^2 \rangle_{nlm}$ 은 다음과 같다.

$$\langle V \rangle_{nlm} = -e^2 \int_0^\infty \frac{1}{r} |R_{nl}|^2 r^2 dr = -e^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = -e^2 \frac{1}{a_0 n^2}$$

$$\langle V^2 \rangle_{nlm} = e^4 \int_0^\infty \frac{1}{r^2} |R_{nl}|^2 r^2 dr = e^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = e^4 \frac{1}{a_0^2 n^3 (l+1/2)}$$

이상을 정리하면 수소원자 에너지 준위의 상대론적 1차 보정은 주양자수 n 과 궤도 각운동량 양자수 l 에 의존하므로 이를 $E_{nl}^{(1)}$ 으로 표현하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E_{nl}^{(1)} = < H' >_{nlm} = -\frac{1}{2mc^2} \left[\left(E_n^{(0)} \right)^2 + 2 \frac{e^2}{a_0 n^2} E_n^{(0)} + e^4 \frac{1}{a_0^2 n^3 (l+1/2)} \right]$$

여기서 $E_n^{(0)} = -\dfrac{e^2}{2 a_0 n^2} = -\dfrac{mc^2 \alpha^2}{2n^2}$ 의 관계를 적용하면 이는 다시 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E_{nl}^{(1)} = -\frac{\left(E_n^{(0)} \right)^2}{2mc^2} \left[\frac{4n}{l+1/2} - 3 \right] = -\frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3} \left[\frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right]$$

상대론적 보정은 같은 주양자수라 하더라도 궤도 각운동량이 작은 경우가 큰 경우보다 보정된 에너지 준위가 원래 에너지 준위보다 더 낮아짐을 보여준다.

여기서 앞에서 구한 스핀-궤도 결합에 의한 보정과 상대론적 보정을 합하면 수소 원자의 경우 에너지 준위의 변화가 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta E_n = \frac{mc^2 \alpha^4}{4n^3} \frac{\begin{Bmatrix} l \\ -l-1 \end{Bmatrix}}{l(l+1/2)(l+1)} - \frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3} \left[\frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right]$$

$$= -\frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3} \left[\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right]$$

수소원자에서의 스핀-궤도 결합에 의한 서로 다른 궤도 각운동량 l 값 및 전체 각운동량 j 값에 의한 에너지 준위의 분리는 상대론적 보정이 더해지면 전체 각운동량 j 값에 의해서만 분리됨을 보여준다. 앞에서 스핀-궤도 결합에 의해 $2P_{1/2}$ 보다 높은 에너지 준위를 가지게 되었던 $2S_{1/2}$ 는 위에서 설명한대로 상대론적 보정에 의해서는 궤도 각운동량이 큰 $2P_{1/2}$ 보다 더 낮아지게 되어 두 준위가 서로 같아지게 된다. 이러한 두 준위의 합치는 실제로는

1947년 관찰된 램 이동(Lamb shift)에 의해서 $2S_{1/2}$ 준위가 아주 약간 위로 이동하면서 서로 분리되며 이 현상은 양자전기역학(Quantum Electrodynamics)에 의해서 설명 가능하다.

10.3.3 제만 효과 (Zeeman effect)

우리는 앞의 두 소절에서 수소원자 내 전자의 에너지 준위를 조금 더 정확하게 얻는 요소들에 대하여 생각하였다. 이제 외부 자기장이 존재할 때 원자 내의 전자에 끼치는 건드림 효과를 생각하여 보자. 이와 같이 외부의 자기장이 전자의 자기쌍극자 모멘트에 작용하는 효과를 우리는 제만 효과(Zeeman effect)라고 부른다. 앞의 10.3.1절에서는 전자의 운동으로 인하여 원자 내부 전기장이 자기장으로 변환되어 발생하는 효과를 고려하였는데 여기서는 외부 자기장과 전자의 자기쌍극자 모멘트 사이의 작용에 의한 위치에너지의 변화를 생각하겠다. 외부 자기장이 존재하는 경우 전자의 운동을 기술하는 해밀토니안의 기술 방식이 달라지므로 이러한 영향을 포함한 새로운 슈뢰딩거 방정식으로부터 해를 구하여야 하지만, 이에 대한 자세한 사항은 뒤에서 다시 논의하기로 하고 여기서는 일단 건드림 방식에 의한 보정을 구하여 보기로 하겠다.

앞에서 보았다시피 전자의 스핀에 의한 자기쌍극자 모멘트는 $\mu_s = -\frac{|e|}{mc}\vec{S}$, 전자의 궤도 각운동량에 의한 자기쌍극자 모멘트는 $\mu_l = -\frac{|e|}{2mc}\vec{L}$ 로 표시할 수 있다. 그러므로 전자의 자기쌍극자 모멘트와 외부 자기장 사이의 상호작용은 다음의 건드림 해밀토니안으로 표현할 수 있다.

$$H' = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\left(\vec{\mu_s} + \vec{\mu_l}\right) \cdot \vec{B} = \frac{|e|}{2mc}\left(2\vec{S} + \vec{L}\right) \cdot \vec{B}$$

이제 논의의 편의를 위하여 외부 자기장이 z 축 방향으로 균일한 값을 가진 경우를 가정하면 외부 자기장은 $\vec{B} = B_0\hat{k}$ 로 표현할 수 있다. 이 경우 건드림 해밀토니안은 다음과 같이 된다.

$$H' = \frac{|e|B_0}{2mc}\left(2S_z + L_z\right) = \frac{|e|B_0}{2mc}\left(J_z + S_z\right)$$

한편, 스핀-궤도 결합 및 상대론적 보정을 함께 고려한 수소원자의 에너지 준위는 주양자수 n 과 전체 각운동량 양자수 j 에 의하여 표현되었으므로 우리는 제만 효과에 의한 보정을 전체 각운동량 고유상태 $|\, j, m_j; l, s >$ 에 대한 건드림으로 표현하고자 한다. 즉,

$$< H' > = \frac{|e|B_0}{2mc}\left(< j, m_j; l, s| J_z | j, m_j; l, s > \ + < j, m_j; l, s| S_z | j, m_j; l, s > \right)$$

여기서 첫째 항은 $m_j\hbar$ 로 주어지지만 둘째 항은 전체 각운동량 고유상태 $|j, m_j; l, s>$ 가 S_z 의 고유상태가 아니므로 쉽게 얻어지지 않는다. 이를 구하기 위해서는 전체 각운동량 고유상태를 궤도 및 스핀 각운동량 고유상태로 표시하여야 한다. 이는 이미 7장에서 클렙시-고단 계수들로 그 관계가 주어졌는데, 이를 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\left| j = l + \frac{1}{2}, m_j = m + \frac{1}{2} \right> = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\; Y_l^m \chi_+ + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\; Y_l^{m+1} \chi_- \,,$$

$$\left| j = l - \frac{1}{2}, m_j = m + \frac{1}{2} \right> = -\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\; Y_l^m \chi_+ + \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\; Y_l^{m+1} \chi_- \,.$$

그러므로 $< j, m_j; l, s | S_z | j, m_j; l, s >$ 는 $j = l + \frac{1}{2}$ 인 경우

$$\left(\frac{l+m+1}{2l+1} - \frac{\hbar}{2}\frac{l-m}{2l+1}\right)\delta_{m_j, m+1/2} = \frac{\hbar}{2}\left(\frac{l+m_j+1/2}{2l+1} - \frac{l-m_j+1/2}{2l+1}\right) = \frac{\hbar m_j}{2l+1}\,,$$

$j = l - \frac{1}{2}$ 인 경우

$$\left(\frac{\hbar}{2}\frac{l-m}{2l+1} - \frac{\hbar}{2}\frac{l+m+1}{2l+1}\right)\delta_{m_j, m+1/2} = \frac{\hbar}{2}\left(\frac{l-m_j+1/2}{2l+1} - \frac{l+m_j+1/2}{2l+1}\right) = -\frac{\hbar m_j}{2l+1}$$

이 되므로 건드림 보정은 다음과 같이 주어진다.

$$< H' > = \frac{|e| B_0}{2mc}\left(m_j \hbar \pm \frac{\hbar m_j}{2l+1}\right) = \frac{|e| B_0 \hbar\, m_j}{2mc}\left(1 \pm \frac{1}{2l+1}\right), \quad \text{for } j = l \pm 1/2\,.$$

이는 이미 언급하였다시피 수소원자의 상태가 스핀-궤도 결합과 상대론적 보정에 의해 전체 각운동량의 고유상태에 있을 경우이다. 그런데 만약 외부 자기장이 스핀-궤도 결합의 영향을 무시할 수 있을 정도로 크다면 이 경우 건드림은 궤도 각운동량 및 스핀 각운동량의 고유상태에 대한 기댓값으로 구하면 되므로 궤도 각운동량 및 스핀 각운동량의 z 성분인 m_l 및 m_s 로 다음과 같이 주어진다.

$$< H' > = \frac{|e| B_0}{2mc}\left(2 < S_z > + < L_z >\right) = \frac{|e| B_0}{2mc}\left(2 m_s + m_l\right).$$

10.3.4 슈타르크 효과 (Stark effect)

외부 전기장이 존재할 때 원자 내 전자에 대한 건드림 효과를 우리는 슈타르크 효과라고 부른다. 수소원자의 경우에 대해서 이를 생각하여 보자. 건드림 이전의 수소원자의 고유상태를 $\psi_n^{(0)} = |nlm>$ 으로 표시하고, 전기장이 z 축 방향으로 균일하다고 하자($\vec{E} = E_0 \hat{k}$). 이 경우 전기장에 의한 위치에너지는 $V = -\int \vec{F} \cdot d\vec{x}$ 에서 $\vec{F} = q\vec{E} = -|e| E_0 \hat{k}$ 이므로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$V = -\int \vec{F} \cdot d\vec{x} = |e|\, E_0\, z$$

이제 이를 건드림으로 구면좌표에서 표현하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$H' = |e| E_0\, z = |e| E_0\, r \cos\theta$$

바닥상태($n = 1$)는 $|1, 0, 0> = R_{10}(r)\, Y_0^0(\theta, \phi)$ 이므로 $< Y_0^0 | \cos\theta | Y_0^0 > = 0$ 을 적용하면 $< H' > = 0$ 이 되어 변함이 없다. 첫 번째 들뜬 상태($n = 2$)는 다음 4가지 상태가 존재하며, $|nlm> = |2,1,1>, |2,1,0>, |2,1,-1>, |2,0,0>$, 이 경우 건드림 행렬은 다음과

같이 쓸 수 있다.

$$\begin{pmatrix} \langle 2,0,0|H'|2,0,0\rangle & \langle 2,0,0|H'|2,1,1\rangle & \langle 2,0,0|H'|2,1,0\rangle & \langle 2,0,0|H'|2,1,-1\rangle \\ \langle 2,1,1|H'|2,0,0\rangle & \langle 2,1,1|H'|2,1,1\rangle & \langle 2,1,1|H'|2,1,0\rangle & \langle 2,1,1|H'|2,1,-1\rangle \\ \langle 2,1,0|H'|2,0,0\rangle & \langle 2,1,0|H'|2,1,1\rangle & \langle 2,1,0|H'|2,1,0\rangle & \langle 2,1,0|H'|2,1,-1\rangle \\ \langle 2,1,-1|H'|2,0,0\rangle & \langle 2,1,-1|H'|2,1,1\rangle & \langle 2,1,-1|H'|2,1,0\rangle & \langle 2,1,-1|H'|2,1,-1\rangle \end{pmatrix}$$

----------- (4-1)

이제 $|nlm> = R_{nl}(r)\,Y_l^m(\theta,\phi)$로 표현하고 구면조화함수들에 대한 다음 관계들을 이용하여 행렬요소들을 계산하자.

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}},\ Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,\ Y_1^{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$$< Y_l^m|\,Y_{l'}^{m'} > = \int_{\phi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi} Y_l^m{}^*(\theta,\phi)\,Y_{l'}^{m'}(\theta,\phi)\sin\theta\, d\theta\, d\phi = \delta_{ll'}\,\delta_{mm'} \quad \text{----- (4-2)}$$

$$\cos\theta\, Y_l^m = \sqrt{\frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}\,Y_{l+1}^m + \sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)}}\,Y_{l-1}^m \quad \text{----- (4-3)}$$

참고로 $\sin\theta$ 항이 곱해진 경우는 다음과 같다(참고: G. Arfken, Mathematical methods for physicists, Academic Press).

$$\sin\theta\, e^{i\phi}\, Y_l^m = -\sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}\,Y_{l+1}^{m+1} + \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\,Y_{l-1}^{m+1} \quad \text{-- (4-3')}$$

$$\sin\theta\, e^{-i\phi}\, Y_l^m = \sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}\,Y_{l+1}^{m-1} - \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\,Y_{l-1}^{m-1}$$

위의 관계식 (4-3)를 사용하면 다음의 관계를 얻는다.

$$\cos\theta\, Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{3}}\,Y_1^0,\quad \cos\theta\, Y_1^1 = \sqrt{\frac{1}{5}}\,Y_2^1,\quad \cos\theta\, Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{1}{5}}\,Y_2^{-1},$$

$$\cos\theta\, Y_1^0 = \sqrt{\frac{4}{15}}\,Y_2^0 + \sqrt{\frac{1}{3}}\,Y_0^0\,. \quad \text{----------- (4.4)}$$

그러므로 (4-2)의 관계에서 (4-1)의 행렬요소들 중 $< 2,0,0\,|H'|\,2,1,0\rangle$와 $< 2,1,0\,|H'|\,2,0,0\rangle$의 두 항만 살아남음을 알 수 있다. 이제 아래의 R_{nl} 함수를 직접 대입하여 이 항들을 계산하여 보자.

$$R_{20}(r) = \frac{2}{(2a_0)^{3/2}}\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)e^{-r/2a_0},\quad R_{21}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}\,(2a_0)^{3/2}}\frac{r}{2a_0}e^{-r/2a_0}.$$

먼저 편의를 위하여 건드림 해밀토니안을 $H' = \alpha\, r\cos\theta$, $\alpha \equiv |e|E_0$로 표시하고, (4-4)의 관계들을 적용하면 (4-2)로부터 $< 2,0,0\,|H'|\,2,1,0\rangle$ 항과 $< 2,1,0\,|H'|\,2,0,0\rangle$ 항은 각각 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\langle 2,0,0|H'|2,1,0\rangle = \left\langle R_{20}Y_0^0|\,\alpha\, r\cos\theta\,|R_{21}Y_1^0\right\rangle$$

$$= \alpha < R_{20}|r|R_{21} > < Y_0^0|\cos\theta|\,Y_1^0 > = \sqrt{\frac{1}{3}}\,\alpha < R_{20}|r|R_{21} > ,$$

$$\langle 2,1,0|H'|2,0,0\rangle = \left\langle R_{21}Y_1^0|\,\alpha\, r\cos\theta\,|R_{20}Y_0^0\right\rangle$$

$$= \alpha < R_{21}|r|R_{20} > < Y_1^0|\cos\theta|Y_0^0 > = \sqrt{\frac{1}{3}}\,\alpha < R_{21}|r|R_{20} > \ .$$

여기서 R_{nl} 함수들은 실함수들이므로, $< R_{20}|r|R_{21} > = < R_{21}|r|R_{20} >$ 이며 그 값은 다음과 같다.

$$< R_{20}|r|R_{21} > = \int_0^\infty r^2 dr\, R_{20}{}^*(r)\, r\, R_{21}(r) = \int_0^\infty dr\, \frac{4}{\sqrt{3}\,(2a_0)^4}\left(r^4 - \frac{r^5}{2a_0}\right)e^{-r/a_0}$$

여기서 $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = n!/a^{n+1}$, $a > 0$, $n =$자연수이므로 $< R_{20}|r|R_{21} > = 3\sqrt{3}\,a_0$ 이 되어 행렬요소들은 다음의 값으로 주어진다.

$$\langle 2,0,0|H'|2,1,0\rangle = \langle 2,1,0|H'|2,0,0\rangle = 3\alpha a_0 = 3|e|E_0\,a_0 \equiv \varepsilon_0 \,.$$

이제 두 고유상태 $|2,1,1>$ 과 $|2,1,-1>$ 는 외부 전기장에 의해 영향 받지 않으므로 생략하고 나머지 두 상태 $|2,0,0>$ 과 $|2,1,0>$ 만으로 건드림 행렬 H' 과 영년방정식(secular equation)을 쓰면 다음과 같다.

$$H' = \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_0 \\ \varepsilon_0 & 0 \end{pmatrix} ,$$

$$\det(H' - E'1) = \det\begin{pmatrix} -E' & \varepsilon_0 \\ \varepsilon_0 & -E' \end{pmatrix} = 0 \ .$$

여기서 건드림에 의한 에너지 준위의 변화는 다음과 같다.

$$E' = \pm\,\varepsilon_0 = \pm\,3|e|E_0\,a_0$$

이러한 에너지 변화를 주는 고유상태는 각각 다음과 같이 구할 수 있다.

$E' = +\,\varepsilon_0$ 일 때는 다음의 행렬식으로부터

$$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_0 \\ \varepsilon_0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = E'\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

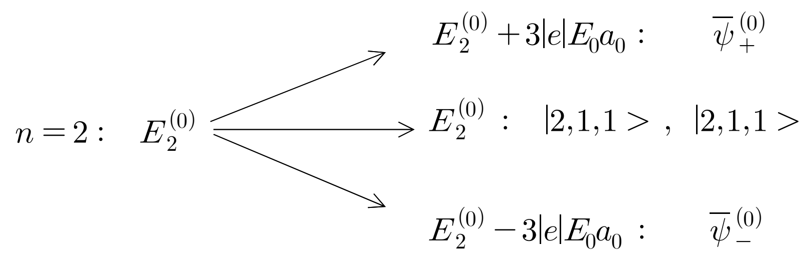
$a_1 = a_2$ 의 관계를 얻으며, $E' = -\,\varepsilon_0$ 인 경우 위의 행렬식에서 $a_1 = -a_2$ 의 관계를 얻는다. 이는 건드림에 의한 에너지 변화 $E' = +\,\varepsilon_0$ 에 해당하는 상태는 원래 고유상태의 다음 1차 결합으로 주어짐을 의미한다.

$$\overline{\psi}_+^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\,|2,0,0> + |2,1,0>\,\right)$$

마찬가지로 $E' = -\,\varepsilon_0$ 에 해당하는 상태는 원래 고유상태의 다음 1차 결합으로 주어진다.

$$\overline{\psi}_-^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\,|2,0,0> - |2,1,0>\,\right)$$

즉 $n = 2$ 인 상태들의 에너지 준위는 다음의 3 가지 에너지 준위로 분리된다.



그림[10.2] 슈타르크 효과에 의한 첫 번째 들뜬 상태들의 분리